

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : C25D 3/44, 3/56		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32847
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. Juni 2000 (08.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/09236		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. November 1999 (27.11.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 55 666.7 1. Dezember 1998 (01.12.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LEHMKUHL, Herbert [DE/DE]; Lohbecker Berg 28, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). MEHLER, Klaus-Dieter [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). REINHOLD, Bertram [DE/DE]; Sebastianstrasse 1a, D-85049 Ingolstadt (DE).			
(74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).			
(54) Title: ALUMINIUM ORGANIC ELECTROLYTES AND METHOD FOR ELECTROLYTIC COATING WITH ALUMINIUM OR ALUMINIUM-MAGNESIUM-ALLOYS			
(54) Bezeichnung: ALUMINIUMORGANISCHE ELEKTROLYTE UND VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN BESCHICHTUNG MIT ALUMINIUM ODER ALUMINIUM-MAGNESIUM-LEGIERUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to aluminium organic electrolytes and to a method for coating electroconductive materials with aluminium or aluminium-magnesium-alloys consisting essentially and preferably of Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>] in the case of the aluminium coating or of either K[AlEt<sub>4</sub>] or Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>] and Na[AlEt<sub>4</sub>] and trialkylaluminium in the case of the alloy coating. According to the invention, solutions of these electrolytes in liquid aromatic hydrocarbons or mixtures thereof with aliphatic monobasic or polybasic ethers, for example dimethoxyethane, and soluble anodes consisting of aluminium or aluminium and magnesium or an aluminium-magnesium alloy are used.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitenden Werkstoffen mit Aluminium oder mit Aluminium-Magnesium-Legierung im wesentlichen und bevorzugt bestehend aus Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>] für Aluminiumbeschichtung bzw. aus entweder K[AlEt<sub>4</sub>] oder Na[Et<sub>3</sub>Al-H-AlEt<sub>3</sub>] sowie Na[AlEt<sub>4</sub>] und Trialkylaluminium für Legierungsbeschichtung unter Verwendung von Lösungen dieser Elektrolyte in flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen mit aliphatischen ein- oder mehrbasischen Ethern, wie beispielsweise Dimethoxyethan und unter Einsatz von löslichen Anoden aus Aluminium bzw. aus Aluminium und Magnesium oder aus Aluminium-Magnesium-Legierung.</p>			

Rest Available Copy

Best Available Copy

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## **Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung mit Aluminium oder Aluminium-Magnesium-Legierungen**

Die Erfindung betrifft aluminiumorganische Elektrolyte, die zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium oder von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen geeignet sind, sowie ein Verfahren hierzu unter Verwendung löslicher Aluminiumanoden bzw. löslicher Aluminium- und Magnesiumanoden oder einer Anode aus Aluminium-Magnesium-Legierung.

Aluminiumorganische Komplexverbindungen werden seit längerer Zeit zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium verwendet (Dissertation H. Lehmkuhl, TH Aachen 1954, DE-PS 1047450; K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Z. anorg. allg. Chemie 283 (1956) 414; DE-PS 1056377; H. Lehmkuhl, Chem. Ing. Tech. 36 (1964) 616; EP-A 0084816; H. Lehmkuhl, K. Mehler und U. Landau in Adv. in elektrochem. Science and Engineering (Ed. H. Gerischer, C. W. Tobias) Vol. 3, Weinheim 1994). Als geeignete Elektrolyte wurden solche Komplexverbindungen des allgemeinen Typs  $MX \cdot 2 AlR_3$  vorgeschlagen, die entweder als geschmolzene Salze oder in Form ihrer Lösungen in flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. MX können entweder Alkalimetall- (Na, K, Rb, Cs) oder Oniumhalogenide, vorzugsweise deren Fluoride sein. R sind Alkylreste mit vorzugsweise einem, zwei oder vier C-Atomen.

Das Interesse an elektrolytischen Beschichtungen von Metallwerkstücken mit Aluminium hat wegen des hervorragenden Korrosionsschutzes durch die Aluminiumschichten und deren ökologischer Unbedenklichkeit stark zugenommen. Deshalb hat die galvanische Beschichtung mit aluminiumorganischen Elektrolyten, die bei nur mäßig erhöhten Temperaturen zwischen 60 und 150 °C und in geschlossenen Systemen arbeiten, große technische Bedeutung.

Seitdem man in den letzten Jahren bestrebt ist, verbrauchs- und gewichtsoptimierte Kraftfahrzeuge zu entwickeln, verlangt ein konsequenter Leichtbau immer stärker den Einsatz von Aluminium oder Magnesium bzw. deren Legierungen miteinander. Die Leichtmetallmaterialien haben jedoch den

Nachteil, daß sowohl Aluminium als auch Magnesium in wässrigem Milieu einen hohen Lösungsdruck besitzen. Vor allem bei Kontakt mit Stählen oder konventionell verzinkten Stählen gibt es Kontaktkorrosion. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, Befestigungselemente an Magnesium-Applikationen derart zu beschichten, dass einerseits Kontaktkorrosion am Magnesium vermieden, andererseits die Langzeitbeständigkeit der Beschichtung gegeben ist. Die galvanische Beschichtung der Verbindungsschrauben mit Aluminium allein erfüllt diese Aufgabe nur teilweise, da die Korrosionsprodukte des Baustoffs Magnesium alkalisch sind und die Aluminiumoberflächen der Beschichtung angreifen (B. Reinhold, S. G. Klose, J. Kopp, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 29, 1-8 (1998)).

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen sind bekannt: J. H. Connor, W. E. Reed und G. B. Wood, J. Elektrochem. Sc. 104, 38-41 (1957) beschreiben nur kurz, daß sie bei der Elektrolyse von  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{MgBr}_2$  ( $\text{Mg}/\text{Al} = 0.8$ ) in Diethylether eine gut aussehende Metallschicht mit 93 % Al und 7 % Mg erhalten hätten. J. Eckert und K. Gneupel erhielten aus einem ähnlichen Elektrolyten aus  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ ,  $\text{MgBr}_2$  in einem Gemisch aus THF, Diethylether und Benzen ( $\text{Mg}/\text{Al} = 0.6$ ) Metallabscheidungen mit bis zu 13 % Mg (DDR Patentschrift 244573 A1). Die Leitfähigkeit des Elektrolyten war in der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $7 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . In der DDR-Patentschrift 243723 A ist von denselben Autoren eine Elektrolytlösung beschrieben aus Ethylmagnesiumbromid und Triethylaluminium in THF/Toluol 1 : 1, aus der Metallschichten mit max. 10 % Al erhalten wurden.

Typische und zur Abscheidung von Aluminium auch technisch bewährte Elektrolyte auf der Basis aluminiumorganischer Komplexverbindungen vom Typ  $\text{M}[\text{R}_3\text{Al-X-AlR}_3]$  ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{iso-Bu}$ ;  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ;  $\text{M} = \text{K}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4$ ) wurden von A. Mayer, J. Elektrochem. Sci. 137 (1990) und im US-PS 4,778,575 (Priorität 18.10.1988) nach Zugabe von Trialkylaluminium ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{i-Bu}$ ) und Dimethyl- oder Diethylmagnesium zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen und von Magnesium genutzt.

Bei einer technischen Anwendung dieses Verfahrens ergeben sich jedoch folgende Schwierigkeiten, die einen kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsprozeß unmöglich machen.

1. Magnesiumanoden sind im Gegensatz zu Aluminiumanoden beim Beschichtungsprozeß mit den vorgeschlagenen Elektrolyten nicht auflösbar. Eine kontinuierliche Ergänzung des Mg-Gehaltes ist durch Auflösung der Magnesiumanode bei Verwendung von Fluorid oder allgemein von Halogenid enthaltenden aluminiumorganischen Komplexen als Elektrolyte nicht möglich.
2. Nach Angaben des US-Patentes 4,778,575 wird Dialkylmagnesium in etherischer Lösung zur Elektrolytbereitung eingesetzt. Bei einem kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsverfahren müßte das Dialkylmagnesium ständig in etherischer Lösung zugeführt werden. Von Diethylether ist jedoch bekannt, daß manche Komplexe z. B.  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-F-AlEt}_3]$  gespalten werden in  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{AlF}] + \text{Et}_3\text{Al} \cdot \text{OEt}_2$  (K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 33-49 (1960)). Wollte man die Verwendung von Ether als Lösungsmittel für Dialkylmagnesium vermeiden, müßte Dialkylmagnesium zunächst etherfrei gemacht werden, was erheblichen Aufwand und Kosten erfordert, oder es müßte durch Reaktion von Magnesiummetall mit Dialkylquecksilber, einer sehr toxischen Verbindung, in etherfreier Form hergestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag aus den bereits beschriebenen Gründen die Aufgabe zugrunde, halogenidfreie aluminiumorganische Elektrolyte zu finden, die in optimaler Weise die für eine technische Anwendung zur Abscheidung von Aluminium und Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten geforderten Eigenschaften, wie Löslichkeit sowohl von Aluminium- als auch, im Fall von Legierungsschichten, von Magnesiumanoden durch Elektrolyse, möglichst hohes Leitvermögen, homogene Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol zwischen 20 und 105 °C, kathodische Abscheidung dichter Schichten von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit wählbaren Mengenverhältnissen beider Komponenten von  $\text{Al} : \text{Mg} = 95 : 5$  bis  $5 : 95$ , in sich vereinigen.

Die Aufgabe wurde von uns gelöst durch Verwendung aluminiumorganischer Elektrolyte, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie entweder (im Falle des Elektrolyttyps I) Alkalitetraalkylaluminium  $M[AlR_4]$  oder (im Falle des Elektrolyttyps II) Alkalihexaalkylhydridoaluminium und zusätzlich  $M[AlR_4]$  enthalten sowie Trialkylaluminium  $AlR_3$  ( $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$  oder  $n$ - oder iso- $C_4H_9$ ;  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), während sich Elektrolyte der Zusammensetzung  $M[R_3Al-H-AlR_3]$  als besonders geeignet für die Herstellung von reinen Aluminiumschichten erwiesen.

Aus Gründen der Optimierung von Löslichkeit, spezifischer Leitfähigkeit und guter Zugänglichkeit sind die Ethylverbindungen ( $R = C_2H_5 = Et$ ) bevorzugt. Ein erfindungsgemäßer Elektrolyt von Typ I wird in 2.5 – 6 mol pro mol Komplexverbindung eines bei 20 °C flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise in Toluol oder einem flüssigen Xylol gelöst. Das Trialkylaluminium ist bevorzugt Triethylaluminium ( $AlEt_3$ ), Alkalitetraalkylaluminium ist bevorzugt eine Mischung von Kalium- und Natriumtetraethylaluminium. Das Mengenverhältnis Komplex :  $AlEt_3$  ist 1 : 0.5 bis 1 : 3, bevorzugt 1 : 2. Der Anteil an  $Na[AlEt_4]$  beträgt zwischen 0 und 25 mol %, bezogen auf die Gesamtmenge  $K[AlEt_4]$  und  $Na[AlEt_4]$ , bevorzugt jedoch zwischen 5 und 20 mol%. Der Zusatz von geringen Mengen  $Na[AlEt_4]$  ist deshalb bevorzugt, weil bei Fehlen dieser Komponente die Aluminiumanoden nur noch mit mäßigen bis schlechten Stromausbeuten gelöst werden, z. B. in  $K[AlEt_4]/3 AlEt_3/6$  Toluol nur noch zu ca. 22 %, was bei längerer Dauer der Elektrolyse zu einem Verlust an Triethylaluminium führen würde. Die Elektrolyse wird bei Temperaturen zwischen 80 und 105 °C, bevorzugt zwischen 90 und 100 °C, durchgeführt.

Ein beispielhafter Elektrolyt I ist: 0.8 mol  $K[AlEt_4]$  / 0.2 mol  $Na[AlEt_4]$  / 2.0 mol  $AlEt_3$  / 3.3 mol Toluol. Aus dieser Elektrolytlösung erfolgt auch bei längerem Stehen bei Raumtemperatur keine Kristallisation, die spezifische Leitfähigkeit bei 95 °C beträgt  $13.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Der Zusatz von mindestens 0.3-0.5 mol Triethylaluminium ist notwendig, um die Alkalimetallabscheidung bei der Elektrolyse zu vermeiden. Die Zugabe größerer Mengen an  $AlEt_3$  (2-3 mol  $AlEt_3$  pro mol Komplex) wirkt sich sehr positiv auf die Legierungsabscheidung aus, die dann erhaltenen Legierungsschichten mit 5-50

Gew.% Mg sind sehr gleichmäßig und seidigglänzend und bei 4-6  $\mu\text{m}$  Schichtdicke bereits weitgehend porenfrei. Erhöht man die Menge von Triethylaluminium pro mol Komplex von 2 : 1 auf 3 : 1, muß jedoch, um eine auch bei Raumtemperatur homogene Lösung zu behalten, dem Elektrolyten weiteres Lösungsmittel zugefügt werden, und zwar insgesamt auf 5.5-6 mol Toluol pro mol Komplex. Dadurch verliert der Elektrolyt jedoch an Leitvermögen.

Elektrolyte des Typs II bestehen bevorzugt aus Mischungen von  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$ ,  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{AlEt}_3$ . Trotz ungünstiger Eigenschaften von Einzelkomponenten, z. B. relativ hoher Schmelzpunkt von  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  bei 125 °C und geringe Löslichkeit in Toluol bei 20 °C, sind Mischungen der drei Komponenten bei geeignetem Mischungsverhältnis (molares Verhältnis  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  zu  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  zwischen 4:1 bis 1:1, bevorzugt 2:1) bei 20 °C in Toluol homogen löslich und haben dann die für eine technische Anwendung zur Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten geforderten Eigenschaften, wie der Löslichkeit sowohl von Aluminium- als auch von Magnesiumanoden durch Elektrolyse, möglichst hohes Leitvermögen, homogene Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. in Toluol zwischen 20 und 105 °C, kathodische Abscheidung dichter Schichten von Aluminium- Magnesium-Legierungen und wählbare Mengenverhältnissen beider Komponenten von  $\text{Al} : \text{Mg} = 95 : 5$  bis  $5 : 95$ . Die Anwesenheit von  $\text{AlEt}_3$  sorgt dafür, daß aus  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  kein Natriummetall (W. Grimme, Dissertation TH Aachen (1960); DBP 1114330 (1959); DBP 1146258 (1961)), sondern Aluminiummetall elektrolytisch abgeschieden wird.  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  löst bei der Elektrolyse sowohl Aluminium- als auch Magnesiumanoden auf (W. Grimme, Dissertation TH Aachen 1960; K. Ziegler, H. Lehmkuhl in Methoden der Organ. Chem. (Houben-Weyl), Bd. 13,1, S. 281 (1970).

Elektrolyte der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{R}_3\text{AlH-AlR}_3]$ , ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; Alkylrest  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ ) z. B.  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  sind als Lösungen in Toluol sehr gut zur elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Aluminium bei 90 - 105 °C geeignet. Bei der Elektrolyse dieser Verbindung und bei Abwesenheit von erfindungsgemäßem  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  haben wir jedoch gefunden, daß Magnesiumanoden nicht gelöst werden. Die gleichzeitige Verwendung einer Aluminium- und einer Magnesiumanode führte nach Stromdurchgang von 8.7 mF zu

einem Gewichtsverlust von 8.7 mÄq Aluminium, während die Magnesiumanode völlig ungelöst blieb. Dies bedeutet, daß  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  ohne  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ -Komponente einen vorzüglichen Elektrolyten zur Abscheidung von reinem Aluminium darstellt. Für die Herstellung von Aluminium-Magnesium-Legierungsbeschichtungen jedoch bewirkt die Kombination beider Na-Komplexe mit Triethylaluminium und Toluol,

- a) daß die Löslichkeit von  $\text{NaAlEt}_4$  genügend erhöht und
- b) daß in dieser Elektrolysemischung sowohl Aluminium- als auch Magnesiumanoden gelöst werden.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt II ist in 5 - 7 mol pro mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  eines bei 20 °C flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise in Toluol oder einem flüssigen Xylol gelöst. Das Mengenverhältnis  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  zu  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  ist bevorzugt 2 : 1, um eine homogene Löslichkeit in 6 mol Toluol pro mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  sicherzustellen und das Molverhältnis  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  zu  $\text{AlEt}_3$  ist bevorzugt 1 : 2, um eine einwandfreie Metallabscheidung durch Elektrolyse zu gewährleisten. Ein beispielhafter Elektrolyt II ist: 1 mol  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  / 0.5 mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  / 1 mol  $\text{AlEt}_3$  / 3 mol Toluol. Aus dieser Elektrolytlösung erfolgt auch bei längerem Stehen bei Raumtemperatur keine Kristallisation, die eine technische Verwendbarkeit des Elektrolyten stören würde. Die spezifische Leitfähigkeit bei 95 °C beträgt  $8.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten aus den erfindungsgemäßen Elektrolyten wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus Aluminium-Magnesium-Legierung durchgeführt. Im Fall von zwei Anoden sind diese zur Gewährleistung einer kontinuierlichen Verfahrensweise und zur Steuerung auf eine wählbare und gewünschte Legierungszusammensetzung getrennt geschaltet. Die Elektrolysen werden in Toluollösung zweckmäßig bei 90 - 100 °C durchgeführt. Die anodischen (Al 95-100 %; Mg 93-100 %) und kathodischen Stromausbeuten sind praktisch quantitativ. Da sich eine endliche und damit notwendige Konzentration an Magnesium im Elektrolyten erst im Verlauf einer Elektrolyse aufbaut, muß vor dem Einsatz eines frisch bereiteten Elektrolyten dieser Zustand zunächst hergestellt werden. Dies kann erfolgen



1. durch kurzzeitige Vorelektrolyse, während der mit ansteigender Magnesiumkonzentration in der Elektrolytlösung der Magnesiumgehalt in der kathodisch abgeschiedenen Schicht zunimmt bis zu dem Zeitpunkt, an dem durch geeignete und gewünschte Wahl der anodischen Teilstromdichten ebenso viel an Aluminium und Magnesium anodisch gelöst wie kathodisch wieder abgeschieden werden; oder
2. durch Zugabe der Komplexverbindung  $\text{Mg}[\text{AlEt}_4]_2$ , einer farblosen Flüssigkeit (K. Ziegler, E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605 93-97 (1957)), die auch als Lösung in Toluol verwendet werden kann. Nach Zugabe von 0.01 mol  $\text{Mg}[\text{AlEt}_4]_2$  pro 3.0 mol  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  kann z. B. der Elektrolyt I direkt zur verfahrensgemäßen Beschichtung verwendet werden.

Die elektrolytische Abscheidung aus den erfindungsgemäßen Elektrolyten führt zu Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten, die sich in ihren elektrochemischen Eigenschaften deutlich von bislang bekannten Schichtsystemen unterscheiden. Das elektrochemische Verhalten der Legierungsschichten entspricht in der kathodischen Teilreaktion dem Magnesium-Typ, in der anodischen Teilreaktion dem Aluminium-Typ verbunden mit einem ausgeprägtem Passivitätsintervall.

Die Legierungsschichten weisen bei Raumtemperatur in einer 5 %-igen wässrigen NaCl-Lösung mit einem pH-Wert von 9,0 ein Ruhestrompotential von etwa -1380 bis -1500 mV vs. S.C.E. bei Mg-Einbauraten von 5 bis 50 Gew.-% auf. Aufgrund der Schicht-Passivität (Ausbildung intermetallischer Phasen) wird die kathodische Teilreaktion im Kontakt mit elektronegativeren Metallen, wie Magnesium, zusätzlich gehemmt. Das Potential der kathodischen Teilreaktion wird dadurch gegenüber dem Ruhepotential zu noch negativeren Potentialwerten verschoben. Dies hat zur Folge, dass die verbleibende Potentialdifferenz zwischen der kathodischen Teilreaktion der Legierungsschicht (bei pH 9 Sauerstoffreduktion) und der anodischen Teilreaktion des Magnesiums stark verringert wird. Die AlMg-Legierungsschichten ermöglichen folglich eine weitgehende Adaption an das Ruhestrompotential der Magnesium-Legierung AZ91hp, das bei ca. -1680 mV vs. S.C.E. liegt, Kontaktkorrosion am Magnesium

wird stark reduziert. Daher eignen sich die Legierungsschichten für die Beschichtung von Stahl-Befestigungselementen in Kontakt mit Magnesium. Das Anwendungspotential betrifft hier insbesondere Anwendungen der Automobilindustrie im Getriebe-, Motoren- und Karosseriebereich.

Die entwickelten Legierungsschichten, die aus nicht-wässrigen Elektrolyten abgeschieden werden, eignen sich außerdem als qualitativ hochwertige Oberflächenbeschichtung für hochvergütete Stahlteile deren Zugfestigkeit  $> 1000$  MPa liegt und die nicht mit konventionellen galvanischen Verfahren - aufgrund der Gefahr von Wasserstoffversprödung - beschichtet werden können. Somit ergibt sich ein potentielles Anwendungsfeld für die Beschichtung von Vergütungs- und Federstählen mit alkalibeständigen sowie Aluminium- bzw. Magnesium-verträglichen Überzügen.

#### Beispiele:

Von den nachfolgenden Beispielen beziehen sich 1 bis 9 auf den Elektrolyten I, 10 bis 14 auf den Elektrolyten II, Beispiele 15 und 16 auf die reine Aluminiumabscheidung. In Beispiel 17 wurde ein  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{Et})_4]$ -Elektrolyt eingesetzt.

#### Beispiel 1

189.5 g (1.14 mol)  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  wurden mit 216.8 g (2.35 mol) Toluol auf 130 °C Badtemperatur erhitzt. Zu der in der Hitze entstehenden klaren, farblosen Lösung gibt man in kleinen Portionen 85 g (1.14 mol) getrocknetes KCl. Nach der Zugabe der Gesamtmenge rührt man 6 h nach, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und trennt die Suspension durch Filtrieren durch eine Glasfaserhülse, man wäscht mit 105 ml (91.0 g; 1.0 mol) Toluol nach. Das Gesamtfiltrat enthält K : Na im molaren Verhältnis von 0.79 : 0.21. Andere K : Na-Verhältnisse von z. B. 0.90 : 0.10 wurden durch Mischen der reinen Komponenten  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  eingestellt.

### Beispiel 2

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $M[AlEt_4]/3 AlEt_3 / 6$  Toluol ( $M = 20$  mol% Na, 80 mol% K) wurde zwischen Al-Anode und Mg-Anode befindlicher rotierender runder Cu-Kathode bei 91-95 °C elektrolysiert. Die Stromdichten wurden bezüglich der Al-Anode auf  $0.4 A \cdot dm^{-2}$  und für die Mg-Anode auf  $0.2 A \cdot dm^{-2}$  reguliert, die Strommenge betrug 3.5 mF.

Nach Durchgang dieser Strommenge hatten sich 2,19 m Äquivalente Al und 1,17 mÄ Mg gelöst; die anodische Stromausbeute bezogen auf Al war 95.6, bezogen auf Mg 96.7 %. Die Kathodenschicht war gleichmäßig, silberglänzend und enthielt 72.4 % Al und 27.6 % Mg, die kathodische Schicht wog 34.3 mg und war ca. 12 µm dick.

Bei langzeitiger Verwendung des Elektrolyten für zahlreiche Beschichtungsversuche bei 90-95 °C kann die Toluolmenge durch Verdampfung allmählich abnehmen, sinkt sie unter 5 mol Toluol pro mol  $M[AlEt_4]$  wird die Lösung inhomogen, und es scheidet sich etwas  $AlEt_3$  in Form öliger Tröpfchen aus. In diesem Fall muß die Toluolmenge auf 6 mol Toluol pro mol  $M[AlEt_4]$  ergänzt werden.

### Beispiel 3

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung 0.79 mol  $K[AlEt_4]/0.21$  mol  $Na[AlEt_4]/0.3$  mol  $AlEt_3/2.5$  mol Toluol wurde zwischen Aluminium- und Magnesiumanode und einer Kupferkathode bei 90-95 °C elektrolysiert. Die Kathodenstromdichte betrug  $1 A \cdot dm^{-2}$  die Strommenge war 8.65 mF. Danach hatten sich 2.77 mÄq Al und 4,76 mÄq Mg gelöst, was einer anodischen Stromausbeute von 87 % entspricht. Die Kathodenschicht war gleichmäßig und glänzend. Sie enthielt 71.0 Gew.% und 29.0 Gew.% Mg.

### Beispiel 4

Der Elektrolyt von Beispiel 3 wurde nach Austausch der Kathode gegen ein neues Kupferblech erneut bei 90-95 °C elektrolysiert. Die Kathoden-Stromdichte betrug  $0.9 A \cdot dm^{-2}$ . Nach Durchgang von 6.53 mF wurde der Versuch abgebrochen. Die Kathodenschicht war gleichmäßig und silberglänzend. Sie enthielt 54.9 Gew.% Al und 45.1 Gew.% Mg.

## Beispiel 5

Der Elektrolyt der Beispiele 3 und 4 wurde viermal hintereinander unter Einsatz von nur einer Magnesiumanode elektrolysiert. Die Beschaffenheit der Kathodenschicht und der Al- und Mg-Gehalt des Elektrolyten sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	Kathodenschicht Aussehen	Gehalt in Gew. %		Elektrolyt Gehalt in mAt/g	
		Al	Mg	Al	Mg
1	gleichmäßig, hellgrau	76.20	23.80		
2	gleichmäßig, an den Kanten rauher werdend	53.00	47.00	2.93	0.040
3	grau, an den Kanten rau	29.95	70.05	2.80	0.058
4	grau, rau an den Kanten dendritisch	4.60	95.40	2.85	0.070

## Beispiel 6

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $K[AlEt_4]/AlEt_3/4$  Toluol mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $17.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  wurde zwischen einer aus Aluminium-Blech und Magnesium-Blech bestehenden Anode und einer aus  $TiAl_6V_4$ -bestehenden Kathode bei  $90-95^\circ \text{C}$  elektrolysiert. Die kathodische Stromdichte war  $0.4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , nach Durchgang von 5.59 mF waren 4.53 mÄq Magnesium und 1.02 mÄq Aluminium (= 99.3 % anodische Stromausbeute) in Lösung gegangen, die Kathodenschicht war sehr gleichmäßig und silberhell sowie haftfest auf  $TiAl_6V_4$  und bestand zu 75 Gew.% aus Al und zu 25 Gew.% aus Mg.

## Beispiel 7

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung 0.8 mol  $K[AlEt_4]/0.2$  mol  $Na[AlEt_4]/2.0$   $AlEt_3/3.3$  mol Toluol wurde zwischen 2 Anoden aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit 25 Gew.-% Mg und 75 Gew.-% Al und einer rotierenden zylindrischen Schraube M8 aus Vergütungsstahl (8.8) bei  $97-102^\circ \text{C}$  mit

kathodischer Stromdichte von  $0.8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  und einer Strommenge von 2.89 mF elektrolysiert. Kathodische und anodische Stromaushöhen waren mit 99.5 % quantitativ. Die ca.  $9 \mu\text{m}$  dicke Legierungsschicht war gleichmäßig, silbern glänzend und auf dem Grundmaterial gut haftend.

#### Beispiel 8

Der Elektrolyt von Beispiel 7 wurde unter Rühren mit dem bifunktionellen Ether Dimethoxyethan bis zu einem Verhältnis von  $\text{AlEt}_3$  zu DME = 1 : 0,86 versetzt. Nach Erwärmen auf 95-98 °C wurde zwischen 2 Anoden aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit 25 Gew.-% Mg und 75 Gew.-% Al und einer rotierenden zylindrischen Schraube aus 8.8-Stahl mit einer kathodischen Stromdichte von  $0,8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  und einer Strommenge von 2,99 mF elektrolysiert. Die anodische Stromaushöhe betrug 98,8 %. Die ca.  $10 \mu\text{m}$  dicke Legierungsschicht war sehr gleichmäßig, matt silbern und auf dem Grundmaterial gut haftend.

#### Beispiel 9

Beispiel 7 wurde zehnmal nach jedesmaligem Austausch der Kathoden gegen eine unbeschichtete Schraube bei 98 - 100 °C wiederholt. Die jeweiligen Dicken der Kathodenschicht wurden von 9 bis  $13 \mu\text{m}$  variiert. Die anodische Stromaushöhe betrug über die zehn Versuche 99.5 %.

#### Beispiel 10

39.8 mol  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  und 39.8 mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und 78.6 mol Toluol werden bei 100 °C gerührt, aus der klaren, viskosen Lösung fallen beim Abkühlen auf Raumtemperatur feine Kristalle aus. Durch Zugabe weiterer 39.8 mol  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  und 78.6 mol Toluol und Erwärmen auf 100 °C entsteht eine klare Lösung, die spezifische Leitfähigkeit bei 95 °C beträgt  $21.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nach Zugabe von 39.5 mol Toluol entsteht eine Lösung mit spezifischer Leitfähigkeit von  $19.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 95 °C, beim Erkalten auf Raumtemperatur fallen noch einige Kristalle aus. Daher werden nochmals 39.5 mol Toluol zugegeben, aus der jetzt erhaltenen Lösung erfolgt beim Abkühlen keine Kristallisation mehr. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 95 °C  $18.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Eine Probeelektrolyse zwischen Al- und Mg-Anode und einer Stahlkathode ergab nur eine graue, rauhe und teilweise dendritische Kathodenschicht. Dem Elektrolyten

wurden noch 79.8 mol  $\text{AlEt}_3$  zugefügt, die spezifische Leitfähigkeit betrug  $8.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  für den jetzt erhaltenen Elektrolyten der Zusammensetzung  $1 \text{ Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3] / 0.5 \text{ Na}[\text{AlEt}_4] / 1 \text{ AlEt}_3 / 3 \text{ Toluol}$ .

#### Beispiel 11

Der im Verlauf von Beispiel 10 erhaltene Elektrolyt wurde bei  $93-98^\circ\text{C}$  zwischen Al- und Mg-Anode und einer langsam rotierenden zylindrischen Kathode aus Vergütungsstahl (8.8) elektrolysiert. Die anodische Stromdichte war an jeder Anode je  $0.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Nach Durchgang von 1.6 mF an jeder Anode war die anodische Stromausbeute quantitativ, die kathodisch abgeschiedene Schicht war einheitlich und mattsilbern.

#### Beispiel 12

Der Elektrolyt des Beispiels 11 wurde nach Austausch der Kathode gegen eine neue, ebenfalls aus Vergütungsstahl, bei  $95 - 104^\circ\text{C}$  elektrolysiert. Die anodischen Stromdichten wurden auf  $0.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  für Aluminium- und  $0.15 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  für Magnesium eingestellt. Die anodischen Stromausbeuten betrugen 90 %, die Kathodenschicht war gleichmäßig und silberglänzend; laut Analyse enthielt die Schicht 71.8 % Al und 28.2 % Mg, die Schichtdicke betrug  $13 \mu\text{m}$ .

#### Beispiel 13

Der Elektrolyt des Beispiels 12 wurde nach Austausch der Anoden aus Al und Mg gegen zwei Legierungsanoden der Zusammensetzung 75 Gew.-% Al und 25 Gew.-% Mg und nach Einsatz einer neuen zylindrischen Kathode aus Vergütungsstahl 8.8 bei  $93^\circ\text{C}$  elektrolysiert. Während der Elektrolyse rotierte die Kathode langsam zwischen beiden Anoden, die kathodische Stromdichte betrug  $0.8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Die Kathodenschicht war nach Durchgang von 3.5 mF  $12 \mu\text{m}$  dick und war gleichmäßig und mattsilbern.

#### Beispiel 14

Beispiel 13 wurde dreimal nach Austausch der Kathode gegen eine unbeschichtete bei  $92 - 100^\circ\text{C}$  wiederholt. Die jeweiligen Schichtdicken wurden zwischen  $10$  und  $15 \mu\text{m}$  variiert. Die anodische Stromausbeute betrug über die 4 Versuche für die Legierungsanoden 98.9 %.

#### Beispiel 15: Al-Abscheidung aus $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$

0.405 mol  $\text{Na}[(\text{Et}_3)\text{AlH}]$  wurden bei 90 °C aufgeschmolzen und mit 0.405 mol  $\text{AlEt}_3$  versetzt. Die ursprünglich etwas milchige Schmelze klarte dabei auf. Nach Abkühlen auf 20 °C lag eine farblose Flüssigkeit vor, die mit 0.81 mol Toluol verdünnt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung betrug bei 100 °C  $22.9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Eine Probeelektrolyse bei 90-95 °C zwischen einer Al-Anode und einer  $\text{TiAl}_6\text{V}_4$ -Kathode bei einer anodischen Stromdichte von  $0.7 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  ergab nach Durchgang von 8.7 mF eine silbrige, seidige Kathodenschicht aus Aluminium mit quantitativer Stromausbeute. Die Stromausbeute an der Aluminiumanode betrug 96.6 %.

#### Beispiel 16: Al-Abscheidung aus $\text{K}[\text{Et}_3\text{AlH-AlEt}_3]$

Mit der bei der Herstellung und Umkristallisation von  $\text{K}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  (Fp 138°C) anfallenden Mutterlauge der Zusammensetzung 1 mol  $\text{K}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  / 8 Toluol mit der spezifischen Leitfähigkeit von  $5,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  wurde bei 94-96 °C zwischen einer Al-Anode und einer Cu-Kathode bei einer Stromdichte zwischen  $0,6 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  bis  $1,0 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  eine Probeelektrolyse durchgeführt. Nach Durchgang von 7,73 mF lag eine gleichmäßige, silbergraue Kathodenschicht vor. Die Stromausbeute an der Kathode betrug 100,0 %, die an der Anode 99,6 %.

#### Beispiel 17

##### a) Darstellung von $\text{Rb}[\text{Al}(\text{Et})_4]$

33,65g (0,203mol)  $\text{Na}[\text{Al}(\text{Et})_4]$  wurden mit 37,3g (0,405mol) Toluol auf 90°C Badtemperatur erhitzt. Zu der Suspension gibt man in 2 Portionen 24,4g (0,202mol) trockenes  $\text{RbCl}$ . Nach Zugabe rührt man bei 90°C 14h nach. Die schwachgelb bis orange gefärbte Lösung läßt man auf 70°C abkühlen und trennt die Suspension durch Filtrieren durch eine Glasfaserhülse, man wäscht mit ca. 30g Toluol nach. Das Filtrat ist eine klare, schwach rostrot gefärbte Lösung und enthält Rb : Na im molaren Verhältnis 0,93 : 0,07. Die Analysen entsprechen einer Zusammensetzung von  $\text{M}[\text{Al}(\text{Et})_4]$  mit 3,63Toluol (M= Rb + Na). Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei 95°C  $12,9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

b) Beispiel eines  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{Et})_4]$ -Elektrolyten mit  $\text{Al}(\text{Et})_3$  in Toluol

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{Al}(\text{Et})_4] / 2,17\text{Al}(\text{Et})_3 / 4\text{Toluol}$  ( $\text{M} = 93\text{mol}\%\text{Rb}, 7\text{mol}\%\text{Na}$ ) und einer spezifischen Leitfähigkeit von  $8,7\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $95^\circ\text{C}$  wurde mit zwischen zwei  $\text{AlMg25}$ -Legierungsanoden befindlicher rotierender Stahlschraube (8.8) als Kathode bei  $90\text{-}95^\circ\text{C}$  elektrolysiert. Die Stromdichte wurde bezüglich der Stahlkathode auf  $0,8\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  eingestellt. Die Strommenge betrug in insgesamt 6 Einsätzen zwischen 3,5 und 6,0 mF.

Die Kathodenschichten waren anfänglich gleichmäßig, hellmatt, allmählich jedoch gleichmäßig seidig silberglänzend und betrugen zwischen 30mg und 50mg. Die berechneten Schichtdicken lagen zwischen 12 bis 20mm. Die anodische Stromausbeute betrug über 6 Versuche 100%. Die anfängliche Zusammensetzung der Schicht mit einem frischen Elektrolyten lag bei 90,96%Al und 9,04%Mg. Im Verlauf der weiteren Einsätze konditionierte sich das System bis zu einer Schichtzusammensetzung von 75,02%Al und 24,98%Mg.

c) Beispiel eines  $\text{Rb}[\text{Al}(\text{Et})_4]$ -Elektrolyten mit  $\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3$  in Toluol

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{Al}(\text{Et})_4] / 1,98\text{Al}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_3 / 4,24\text{Toluol}$  ( $\text{M} = 93\text{mol}\%\text{Rb}, 7\text{mol}\%\text{Na}$ ) und einer spezifischen Leitfähigkeit von  $4,6\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  bei  $95^\circ\text{C}$  wurde mit zwischen zwei  $\text{AlMg25}$ -Legierungsanoden befindlicher rotierender Stahlschraube (8.8) als Kathode bei  $90\text{-}95^\circ\text{C}$  elektrolysiert. Die Stromdichte wurde bezüglich der Stahlkathode zwischen  $0,2$  bis  $0,6\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$  eingestellt. Die Strommenge betrug zwischen 3,5 und 7,0mF. Die Kathodenschichten waren in allen Stromdichtebereichen optisch ungleichmäßig, dunkel und matt und betrugen zwischen 27 und 52mg, die berechneten Schichtdicken lagen zwischen 12 und  $23\mu\text{m}$ . Die anodische Stromausbeute betrug über 5 Versuche 98,0%.



## Patentansprüche

1. Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß er eine aluminiumorganische Mischung enthält, die im wesentlichen entweder aus Alkalitetraalkylaluminium  $M[AlR_4]$  oder aus Alkalihexaalkylhydridoaluminium  $M[AlR_3-H-AlR_3]$  und Alkalitetraalkylaluminium  $M[AlR_4]$ , und aus Trialkylaluminium  $AlR_3'$  besteht, wobei  $M = Li, Na, K, Rb$  oder  $Cs$  und,  $R, R' = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, n -$  oder  $iso-C_4H_9$ , wobei  $R$  und  $R'$  gleich oder verschieden sind.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei die aluminiumorganische Mischung eine ethylaluminiumorganische Mischung ist, die im wesentlichen entweder aus  $K[AlEt_4]$  (A) und  $Na[AlEt_4]$  (B), mit einem molaren Verhältnis  $B:A$  im Bereich  $0 \leq B:A \leq 1:3$  oder aus  $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$  (C) und  $Na[AlEt_4]$  (D), mit einem molaren Verhältnis  $D:C$  im Bereich  $1:4 \leq D:C \leq 1:1$  und aus Trialkylaluminium (E) besteht.
3. Elektrolyt nach Ansprüchen 1-2, wobei als Trialkylaluminium Triethylaluminium  $AlEt_3$  eingesetzt wird.
4. Elektrolyt nach Ansprüchen 2-3 ohne  $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$ -Komponente, wobei das molare Verhältnis von  $A:B$  zwischen  $9 : 1$  und  $3 : 1$  und das molare Verhältnis von  $(A + B) : E$  zwischen  $1 : 0.5$  und  $1 : 3$  beträgt

5. Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei das molare Verhältnis A:B 4:1 beträgt.
6. Elektrolyt nach Ansprüchen 2-3 ohne  $K[AlEt_4]$ -Komponente, wobei das molare Verhältnis von D:C 1:2 und von D:E 1:2 bis 1:1 beträgt.
7. Elektrolyt nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminiumorganische Mischung in einem bei 20 °C flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoff gelöst ist.
8. Elektrolyt nach Ansprüchen 4, 5 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminiumorganische Mischung in 2-6 mol Toluol, bezogen auf eingesetzte Gesamtmenge von  $Na[AlEt_4]$  und  $K[AlEt_4]$ , gelöst ist.
9. Elektrolyt nach Ansprüchen 2, 3, 6 und 7, wobei die aluminiumorganische Mischung in 5-7 mol Toluol, bezogen auf eingesetztes  $Na[AlEt_4]$ , gelöst ist.
10. Elektrolyt nach Ansprüchen 1-3 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminiumorganischen Komponenten in einer Mischung eines flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffs mit einem aliphatischen ein- zwei- oder mehrbasischen Ether  $R''OR'''$  ( $R'' = R''' = \text{Alkyl}$ ; oder  $R'' = \text{Alkyl}$ ,  $R''' = CH_2OR''$ ) gelöst werden und das Molverhältnis  $AlR_3 : ROR'$  zwischen 0.5 und 1.0 beträgt.
11. Elektrolyt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der aliphatische Ether Dimethoxyethan  $CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ , der aromatische Kohlenwasserstoff Toluol ist und das Molverhältnis Triethylaluminium : Dimethoxyethan 0.8 bis 0.9 beträgt.
12. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt nach Ansprüchen 1 bis 11 und als Anoden Aluminium- und Magnesiumanoden oder Aluminium-Magnesium-Legierungsanoden eingesetzt werden, wobei die Zusammensetzung der Anodenlegierung der gewünschten Legierungsbeschichtung entspricht.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Temperaturbereich von 80-105 °C ausgeführt wird.
14. Verfahren nach Ansprüchen 12-13, wobei eine Legierungsbeschichtung mit einem Aluminium/Magnesiumverhältnis zwischen 95:5 und 5:95 erzeugt wird.
15. Verfahren nach Ansprüchen 12 bis 14, wobei die für den angestrebten Magnesiumgehalt der Legierungsbeschichtung notwendige Magnesium-Konzentration im Elektrolyten durch Vorelektrolyse oder durch einmalige Zugabe von  $\text{Mg}[\text{AlEt}_4]_2$  zu Beginn der Elektrolyse eingestellt wird.
16. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt  $\text{M}[\text{R}_3\text{Al-H-AlR}_3]$  eingesetzt wird, wobei  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}, \text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$  und Alkylrest  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{n- oder iso-C}_4\text{H}_9$  ist..
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei  $\text{M} = \text{Na}$  und  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  ist.
18. Verfahren nach Anspruch 16-17, wobei der Elektrolyt in einem bei 20 °C flüssigen Kohlenwasserstoff gelöst ist.
19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei der Kohlenwasserstoff Toluol ist.
20. Verfahren nach Ansprüchen 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren im Temperaturbereich von 20 °C bis 105 °C ausgeführt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20 in einem Temperaturbereich zwischen 90 °C und 100 °C.
22. Verfahren nach Anspruch 12 zur Reduzierung oder Vermeidung von Kontaktkorrosion an Magnesium-Bauteilen, dadurch gekennzeichnet, dass Mg-Einbauraten von 5...50 Gew.-% innerhalb der Legierungsschicht zur Ausbildung der intermetallischen Phasen führen.

23. Verfahren nach Anspruch 12 zur Vermeidung H<sub>2</sub>-induzierter Spannungsrißkorrosion, wobei als elektrisch leitende Werkstoffe hochfeste Stahlteile mit einer Zugfestigkeit > 1000 MPa eingesetzt werden.
24. Verfahren nach Anspruch 22, wobei es sich bei den Magnesium-Bauteilen um Bauteile der Automobilindustrie im Getriebe- Motoren- und Karrosseriebereich handelt.

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C25D 3/44, 3/56</b>	<b>A3</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/32847</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 8. Juni 2000 (08.06.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP99/09236 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. November 1999 (27.11.99) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 198 55 666.7 1. Dezember 1998 (01.12.98) DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> LEHMKUHL, Herbert [DE/DE]; Lohbecker Berg 28, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). MEHLER, Klaus-Dieter [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr (DE). REINHOLD, Bertram [DE/DE]; Sebastianstrasse 1a, D-85049 Ingolstadt (DE). <b>(74) Anwälte:</b> VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, D-50667 Köln (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <b>(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:</b> 16. November 2000 (16.11.00)
<b>(54) Title:</b> ALUMINIUM ORGANIC ELECTROLYTES AND METHOD FOR ELECTROLYTIC COATING WITH ALUMINIUM OR ALUMINIUM-MAGNESIUM-ALLOYS <b>(54) Bezeichnung:</b> ALUMINIUMORGANISCHE ELEKTROLYTE UND VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN BESCHICHTUNG MIT ALUMINIUM ODER ALUMINIUM-MAGNESIUM-LEGIERUNGEN <b>(57) Abstract</b> The invention relates to aluminium organic electrolytes and to a method for coating electroconductive materials with aluminium or aluminium-magnesium-alloys consisting essentially and preferably of Na[Et <sub>3</sub> Al-H-AlEt <sub>3</sub> ] in the case of the aluminium coating or of either K[AlEt <sub>4</sub> ] or Na[Et <sub>3</sub> Al-H-AlEt <sub>3</sub> ] and Na[AlEt <sub>4</sub> ] and trialkylaluminium in the case of the alloy coating. According to the invention, solutions of these electrolytes in liquid aromatic hydrocarbons or mixtures thereof with aliphatic monobasic or polybasic ethers, for example dimethoxyethane, and soluble anodes consisting of aluminium or aluminium and magnesium or an aluminium-magnesium alloy are used. <b>(57) Zusammenfassung</b> Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur Beschichtung von elektrisch leitenden Werkstoffen mit Aluminium oder mit Aluminium-Magnesium-Legierung im wesentlichen und bevorzugt bestehend aus Na[Et <sub>3</sub> Al-H-AlEt <sub>3</sub> ] für Aluminiumbeschichtung bzw. aus entweder K[AlEt <sub>4</sub> ] oder Na[Et <sub>3</sub> Al-H-AlEt <sub>3</sub> ] sowie Na[AlEt <sub>4</sub> ] und Trialkylaluminium für Legierungsbeschichtung unter Verwendung von Lösungen dieser Elektrolyte in flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen oder deren Mischungen mit aliphatischen ein- oder mehrbasischen Ethern, wie beispielsweise Dimethoxyethan und unter Einsatz von löslichen Anoden aus Aluminium bzw. aus Aluminium und Magnesium oder aus Aluminium-Magnesium-Legierung.		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/09236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C25D3/44 C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. ZIEGLER UND H. LEHMKUHL: "Die elektrolytische abscheidung von Aluminium aus organischen Komplexverbindungen" Z. ANORG. ALLG. CHEMIE, vol. 283, 1956, pages 414-424, XP002144986 cited in the application page 416, line 10 - line 18 ---	1
A	F. HEIN ET AL.: "Ueber das salzartige Verhalten der Alkalialkyle in Metallalkylen als Lösungsmitteln" Z. ANORG. ALLG. CHEM., vol. 141, page 161 XP000933867 page 172, line 19 --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 August 2000

Date of mailing of the international search report

04/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zech, N

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/09236

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2 849 349 A (K. ZIEGLER AND H. LEHMKUHL, MULHEIM AN DER RUHR, GERMANY) 26 August 1958 (1958-08-26) claims 1,3,6-8,19-23 example 4	1,7,10, 12,13,16
A	US 3 672 965 A (HARWOOD WILLIAM H) 27 June 1972 (1972-06-27) column 1, line 63 - line 67 column 3, paragraph 2 claims 1,3,4	1,7,12, 13
A	US 4 778 575 A (MAYER ANTON) 18 October 1988 (1988-10-18) cited in the application examples claims 1,3,5	1-4,7,8
A	EP 0 402 760 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 19 December 1990 (1990-12-19) page 3, line 24 - line 54 page 6, line 9 - line 13 claims 1,4,6-10	1-3, 10-13
A	GB 1 421 320 A (SIEMENS AG) 14 January 1976 (1976-01-14) page 2, line 100 -page 3, line 1 page 3, line 38 - line 71	1,7,16, 18,19



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/09236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2849349 A	26-08-1958	BE 540052 A CH 350112 A DE 1047450 B FR 1134858 A GB 813446 A	18-04-1957
US 3672965 A	27-06-1972	DE 2131672 A FR 2096567 A	05-01-1972 18-02-1972
US 4778575 A	18-10-1988	NONE	
EP 0402760 A	19-12-1990	DE 3919068 A AT 103017 T CA 2018130 A DE 69007341 D DE 69007341 T DK 402760 T ES 2050303 T IE 65262 B JP 2918635 B JP 3031493 A US 5007991 A	13-12-1990 15-04-1994 10-12-1990 21-04-1994 21-07-1994 24-05-1994 16-05-1994 18-10-1995 12-07-1999 12-02-1991 16-04-1991
GB 1421320 A	14-01-1976	DE 2338063 A AR 203204 A BE 818025 A CH 606501 A FR 2238776 A IT 1017373 B LU 70598 A NL 7407398 A SE 7409517 A ZA 7404224 A	03-04-1975 22-08-1975 18-11-1974 31-10-1978 21-02-1975 20-07-1977 28-11-1974 28-01-1975 27-01-1975 30-07-1975

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/09236

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C25D3/44 C25D3/56		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C25D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	K. ZIEGLER UND H. LEHMKUHL: "Die elektrolytische abscheidung von Aluminium aus organischen Komplexverbindungen" Z. ANORG. ALLG. CHEMIE, Bd. 283, 1956, Seiten 414-424, XP002144986 in der Anmeldung erwähnt Seite 416, Zeile 10 - Zeile 18 ---	1
A	F. HEIN ET AL.: "Ueber das salzartige Verhalten der Alkalialkyle in Metallalkylen als Lösungsmitteln" Z. ANORG. ALLG. CHEM., Bd. 141, Seite 161 XP000933867 Seite 172, Zeile 19 --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
<ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> <li>* "S" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>* "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 22. August 2000		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 04/09/2000
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Zech, N

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09236

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2 849 349 A (K. ZIEGLER AND H. LEHMKUHL, MULHEIM AN DER RUHR, GERMANY) 26. August 1958 (1958-08-26) Ansprüche 1,3,6-8,19-23 Beispiel 4 ---	1,7,10, 12,13,16
A	US 3 672 965 A (HARWOOD WILLIAM H) 27. Juni 1972 (1972-06-27) Spalte 1, Zeile 63 - Zeile 67 Spalte 3, Absatz 2 Ansprüche 1,3,4 ---	1,7,12, 13
A	US 4 778 575 A (MAYER ANTON) 18. Oktober 1988 (1988-10-18) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Ansprüche 1,3,5 ---	1-4,7,8
A	EP 0 402 760 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH) 19. Dezember 1990 (1990-12-19) Seite 3, Zeile 24 - Zeile 54 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 13 Ansprüche 1,4,6-10 ---	1-3, 10-13
A	GB 1 421 320 A (SIEMENS AG) 14. Januar 1976 (1976-01-14) Seite 2, Zeile 100 -Seite 3, Zeile 1 Seite 3, Zeile 38 - Zeile 71 -----	1,7,16, 18,19

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09236

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2849349 A	26-08-1958	BE 540052 A CH 350112 A DE 1047450 B FR 1134858 A GB 813446 A	18-04-1957
US 3672965 A	27-06-1972	DE 2131672 A FR 2096567 A	05-01-1972 18-02-1972
US 4778575 A	18-10-1988	KEINE	
EP 0402760 A	19-12-1990	DE 3919068 A AT 103017 T CA 2018130 A DE 69007341 D DE 69007341 T DK 402760 T ES 2050303 T IE 65262 B JP 2918635 B JP 3031493 A US 5007991 A	13-12-1990 15-04-1994 10-12-1990 21-04-1994 21-07-1994 24-05-1994 16-05-1994 18-10-1995 12-07-1999 12-02-1991 16-04-1991
GB 1421320 A	14-01-1976	DE 2338063 A AR 203204 A BE 818025 A CH 606501 A FR 2238776 A IT 1017373 B LU 70598 A NL 7407398 A SE 7409517 A ZA 7404224 A	03-04-1975 22-08-1975 18-11-1974 31-10-1978 21-02-1975 20-07-1977 28-11-1974 28-01-1975 27-01-1975 30-07-1975

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**